

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7320102号

(P7320102)

(45)発行日 令和5年8月2日(2023.8.2)

(24)登録日 令和5年7月25日(2023.7.25)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 F 1/057(2006.01)

H 0 1 F

1/057

1 7 0

請求項の数 2 (全10頁)

(21)出願番号	特願2022-72976(P2022-72976)	(73)特許権者	000003713
(22)出願日	令和4年4月27日(2022.4.27)		大同特殊鋼株式会社
(62)分割の表示	特願2018-167328(P2018-167328) の分割		愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番10号
原出願日	平成30年9月6日(2018.9.6)	(73)特許権者	595181210
(65)公開番号	特開2022-100371(P2022-100371A)		株式会社ダイドー電子
(43)公開日	令和4年7月5日(2022.7.5)		岐阜県中津川市茄子川1642番地の1
審査請求日	令和4年5月2日(2022.5.2)	(74)代理人	110001069
前置審査			弁理士法人京都国際特許事務所
		(72)発明者	辻 隆之
			愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地 大同特殊鋼株式会社内
		(72)発明者	橋野 早人
			愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 希土類焼結磁石及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

希土類元素（但しLaを除く）及び鉄を含有する焼結磁石本体の表面に、前記希土類元素と同種の希土類元素、鉄及び酸素を含有するアモルファスから成り該希土類元素の含有率が5原子%以下且つ該酸素の原子百分率で表した含有率が該鉄の原子百分率で表した含有率の1.5倍よりも高い表面層を有し、該表面層の外側には他の層を有しないことを特徴とする希土類焼結磁石。

【請求項2】

前記表面層と前記焼結磁石本体の間に、鉄及び酸素を含有するアモルファスと、希土類元素、鉄及び酸素を含有する微結晶が混合した第1中間層を備え、該第1中間層と前記焼結磁石本体の間に、希土類元素、鉄及び酸素を含有する微結晶を有し且つ鉄及び酸素を含有するアモルファスを有しない第2中間層を備えることを特徴とする請求項1に記載の希土類焼結磁石。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、希土類焼結磁石、特に希土類元素（以下、「R」とする）及び鉄（Fe）を含有する焼結磁石及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

R及びFe、並びに硼素(B)を含有する焼結磁石であるRFeB系焼結磁石は、1982年に佐川真人らによって見出されたものであり、残留磁束密度等の多くの磁気特性がそれまでの永久磁石よりもはるかに高いという特長を有する。そのため、RFeB系焼結磁石は、ハイブリッド自動車や電気自動車等の自動車用モータや産業機械用モータ等の各種モータ、スピーカー、ヘッドホン、永久磁石式磁気共鳴診断装置等、様々な製品に使用されている。

【0003】

RFeB系焼結磁石は大気中の酸素や水(水蒸気)と反応して酸化すると磁気特性が低下するため、従来より、その表面に金属や樹脂等の被膜を形成することが行われている。そのような被膜形成の例として、特許文献1には、RFeB系焼結磁石を酸素分圧が 1×10^2 Pa以上 1×10^5 Pa以下、水蒸気分圧が0.1 Pa以上1000 Pa未満の雰囲気下において200 以上600 以下の温度に加熱することにより、RFeB系焼結磁石の表面にヘマタイトから成る表面層を形成することが記載されている。ヘマタイトは化学組成が Fe_2O_3 である三方晶系の結晶であって、化学的に安定であるため、内部のRFeB系焼結磁石の酸化を防止することができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開WO2009/041639号(日本国特許第4636207号)

特開2006-019521号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載のRFeB系焼結磁石では、外観の色が不均一となる、いわゆる色ムラが生じることがある。このような色ムラを生じたRFeB系焼結磁石は、製造の最終工程として不良品を発見するために外観を画像解析する際に、誤ってひび割れや傷等を有する不良品と認識してしまう原因となる。

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、R及びFeを含有する焼結磁石であって、外観の色が均一に近い表面層を有する希土類焼結磁石及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0007】

上記課題を解決するために成された本発明に係る希土類焼結磁石は、希土類元素及び鉄を含有する焼結磁石本体の表面に、鉄及び酸素を含有するアモルファスから成る表面層を有することを特徴とする。

【0008】

本発明において、前記表面層は、希土類元素(R)を5原子%以下の量だけ含有していてもよい。また、Feの一部がコバルト(Co)で置換されていてもよい。

【0009】

本発明に係る希土類焼結磁石は、Fe及びOを含有するアモルファスから成る表面層を有する。このアモルファス表面層は化学的に安定であって、内部の焼結磁石本体が酸化することを防止する。そして、このようなアモルファス表面層は、特許文献1に記載のヘマタイトから成る表面層よりも外観の色が均一に近くなるように形成し易い。そのため、外観を画像解析する際に、誤ってひび割れや傷等を有する不良品と認識してしまうという問題が生じることを防ぐことができる。

40

【0010】

なお、後述の製造方法を用いて本発明に係る希土類焼結磁石を製造すると、表面層に希土類元素が含まれるが、この希土類元素が表面層の外観に影響を与えることはない。

【0011】

本発明に係る希土類焼結磁石は、表面層と焼結磁石本体の間に、Fe及びOを含有するアモルファスと、R、Fe及びOを含有する微結晶が混合した第1中間層を備え、該第1中間層

50

と焼結磁石本体の間に、R、Fe及びOを含有する微結晶を有し且つFe及びOを含有するアモルファスを有しない第2中間層を備えていてもよい。これら第1中間層及び第2中間層は、例えば後述の製造方法によって本発明に係る希土類焼結磁石を製造する際に、表面層と焼結磁石本体の間に形成される。これら第1中間層及び第2中間層は、焼結磁石本体よりも耐食性が高く、焼結磁石本体、特に焼結磁石本体中でより希土類元素の含有率が高い粒界相が酸化することを抑えることに寄与する。また、これら2つの中間層が存在することにより、単独の中間層が存在する場合よりも焼結磁石本体の耐食性を高くすることができる。

【0012】

本発明に係る希土類焼結磁石製造方法は、

希土類元素及び鉄を含有し、酸素の含有率が1000ppm以下であって、炭素の含有率が800ppm以下である焼結磁石から成る基材を大気中で100 以上300 以下の加熱温度で加熱することにより、該基材の表面に鉄及び酸素を含有するアモルファスから成る表面層を形成する表面層形成工程を有することを特徴とする。

【0013】

本発明に係る希土類焼結磁石製造方法によれば、R及びFeを含有する焼結磁石から成る基材中の不純物である酸素及び炭素の含有率をそれぞれ1000ppm以下及び800ppm以下という低い値とし、大気中において上記の範囲内の温度で加熱することにより、Fe及びOを含有するアモルファスから成る表面層（並びに上記第1中間層及び上記第2中間層）を有し、R及びFeを含有する焼結磁石を製造することができる。

【0014】

ここで、基材中の酸素の含有率が1000ppmを超える場合や、炭素の含有率が800ppmを超える場合には、前記表面層を形成することができない。また、加熱温度が100 未満である場合には前記表面層を形成することができない。一方、加熱温度が300 を超える場合には、アモルファスではなくヘマタイトから成る表面層が形成されるうえに、表面層の成長速度が速くなることから、組織が不均一になるため、色ムラが生じてしまう。

【0015】

ここで、上記加熱温度が275 を超え300 以下であるときには、色ムラは生じないものの、加熱温度が275 以下である場合よりも表面全体の色が濃くなり、画像認識を行い難くなる。そのため、上記加熱温度は100 以上275 以下であることが望ましい。

【発明の効果】

【0016】

本発明により、R及びFeを含有する焼結磁石であって、外観の色が均一に近い表面層を有する希土類焼結磁石及びその製造方法を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明に係る希土類焼結磁石の一実施形態の構成を示す断面図。

【図2】本発明に係る希土類焼結磁石の他の実施形態の構成を示す断面図。

【図3】本発明に係る希土類焼結磁石製造方法の実施形態を説明するための図。

【図4】本実施形態の希土類焼結磁石の一例における表面付近の断面の透過型電子顕微鏡写真であって、部分拡大写真(a)、及び(a)よりも広い範囲を示す写真(b)。

【図5】本実施形態の希土類焼結磁石の一例における表面層の電子線回折像。

【図6】本実施形態の希土類焼結磁石を作製する際に用いた基材(a)、本実施形態の希土類焼結磁石の例((b), (c))、及び比較例の希土類焼結磁石(d)の表面の外観を示す写真。

【図7】基材(a)、本実施形態の希土類焼結磁石の例((b), (c))について、耐食性試験を実施した後の表面の外観を示す写真。

【発明を実施するための形態】

【0018】

図1～図7を用いて、本発明に係る希土類焼結磁石及びその製造方法の実施形態を説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

(1) 本発明に係る希土類焼結磁石の一実施形態

図 1 に、本実施形態の希土類焼結磁石の構成を断面図で示す。この希土類焼結磁石 1 0 は、焼結磁石本体 1 1 の表面に、表面層 1 2 が形成されている。表面層 1 2 と焼結磁石本体 1 1 の間には第 1 中間層 1 3 1 が存在し、第 1 中間層 1 3 1 と焼結磁石本体 1 1 の間には第 2 中間層 1 3 2 が存在する。従って、焼結磁石本体 1 1 から外側に向かって、第 2 中間層 1 3 2、第 1 中間層 1 3 1、表面層 1 2 の順に、これら各層が配置されていることとなる。

【 0 0 2 0 】

焼結磁石本体 1 1 は、R 及び Fe を含有する焼結磁石から成る。本実施形態では、焼結磁石本体 1 1 には RFeB 系焼結磁石を用いる。

10

【 0 0 2 1 】

表面層 1 2 は、Fe 及び O を含有するアモルファスから成る。この表面層 1 2 には、R が 5 原子 % 以下含まれていてもよい。この R は、後述の製造方法によって表面層 1 2 を作製する際に、焼結磁石本体 1 1 中の希土類元素に含まれていたものである。

【 0 0 2 2 】

第 1 中間層 1 3 1 は、Fe 及び O を含有する（表面層 1 2 のアモルファスと同様の）アモルファスと、R、Fe 及び O を含有する微結晶が混合した構成を有する。また、第 2 中間層 1 3 2 は、R、Fe 及び O を含有する微結晶から成り、表面層 1 2 と同様のアモルファスは含有していない。

20

【 0 0 2 3 】

本実施形態の希土類焼結磁石 1 0 によれば、表面層 1 2 が化学的に安定な Fe 及び O を含有するアモルファスから成ることにより、内部の焼結磁石本体 1 1 が酸化することを防止することができる。そして、このようなアモルファスから成る表面層 1 2 は外観の色が均一に近くなるように形成し易いため、外観を画像解析する際に、誤ってひび割れや傷等を有する不良品と認識することを防ぐことができる。

【 0 0 2 4 】

表面層 1 2 の厚みは、薄過ぎると酸化防止の効果を十分に得ることができず、厚すぎると希土類焼結磁石 1 0 の磁気特性が低下することから、数 nm ~ 数十 nm とすることが好ましい。但し、本発明では、表面層 1 2 の厚みはこの範囲内には限定されない。また、第 1 中間層 1 3 1 の厚みは例えば数十 nm ~ 数百 nm、第 2 中間層 1 3 2 の厚みは例えば数百 nm ~ 数 μ m とすることができるが、これらの範囲内には限定されない。

30

【 0 0 2 5 】

第 1 中間層 1 3 1 及び第 2 中間層 1 3 2 の技術的意義は以下の通りである。一般に、RFeB 系焼結磁石は、結晶粒同士の間（粒界）に、RFeB 系の材料の組成よりも R の含有率が高い R リッチ相が存在し、この R リッチ相が酸化しやすいという欠点を有する。それに対して、本実施形態の希土類焼結磁石 1 0 は、表面層 1 2 と焼結磁石本体 1 1 の間に第 1 中間層 1 3 1 及び第 2 中間層 1 3 2 が存在し、それら第 1 中間層 1 3 1 及び第 2 中間層 1 3 2 自体が焼結磁石本体 1 1 よりも耐食性が高いことから、焼結磁石本体 1 1 の耐食性を高くすることができる。さらに、中間層が 1 層のみならず 2 層存在することにより、焼結磁石本体 1 1 の耐食性をより一層高くすることができる。

40

【 0 0 2 6 】

但し、本発明では第 1 中間層 1 3 1 及び第 2 中間層 1 3 2 は必須では無く、図 2 に示す希土類焼結磁石 1 0 A のように、焼結磁石本体 1 1 A の表面に直接、表面層 1 2 A が形成されていてもよい。

【 0 0 2 7 】

(2) 本発明に係る希土類焼結磁石製造方法の一実施形態

次に、図 3 を用いて、本発明に係る希土類焼結磁石製造方法の一実施形態を説明する。

【 0 0 2 8 】

まず、R と Fe を含有し、酸素 (O) の含有率が 1000ppm 以下であって、炭素 (C) の含

50

有率が800ppm以下である焼結磁石から成る基材21を作製する。基材21の作製方法は、上記O及びCの含有率を満たすことができるのであれば特に限定されないが、Oの含有率の低い焼結磁石を製造する方法として、特許文献2に記載の方法を用いることが好ましい。特許文献2に記載の方法は、PLP(Press-less Process)法と呼ばれ、焼結磁石の原料となる合金の粉末(原料粉末)を容器に充填した後に磁界中で配向させ、その後、この原料粉末をこの容器に充填したままの状態加熱することにより焼結するというものである。一般的な焼結磁石の製造方法ではプレス機を用いて原料粉末を圧縮成形する工程を行うのに対して、PLP法はそのような圧縮成形を行わないという特徴を有する。そのため、PLP法ではプレス機を用いる必要がなく、原料粉末のハンドリングが容易になるため、内部を不活性ガス雰囲気にしたグローブボックス内で容器への充填から焼結炉への搬入までの作業を容易に行うことができる。その結果、基材21の作製中に原料粉末が酸化することを防止し易くなり、得られる基材21のOの含有率を低くすることができる。

10

【0029】

得られた基材21を、加熱炉22内に設けられた載置台221上に載置する。そして、加熱炉22内を、水蒸気分圧が1000Pa以上3500Pa以下である大気で満たした状態で100以上300以下の温度に加熱する(図3)。ここで、水蒸気分圧が1000Pa未満であると希土類焼結磁石の耐食性を十分に確保することができず、3500Paを超えると、製造時の制御が難しくなる。そして、この温度を所定時間(例えば0.5~300分間)維持した後、0.5/分以上の速さで加熱炉22内を冷却する。この加熱により、基材21の表面付近ではR及びFeが酸化する。なお、載置台221は、孔が多数設けられており、大気が透過するようにになっている。ここまでの加熱及び冷却の操作により、酸化したR及び/又はFeから、第2中間層132、第1中間層131、表面層12が、基材21に近い側からこの順で形成される。

20

【0030】

(3) 実験結果

次に、実際に本実施形態の希土類焼結磁石製造方法を用いて本実施形態の希土類焼結磁石を作製した実験結果を説明する。

【0031】

図4に、本実施形態の方法で作製した希土類焼結磁石10B(実施例1)の表面付近における断面の透過型電子顕微鏡写真を示す。図4(a)は(b)の一部を拡大して示している。この希土類焼結磁石は、大気中で基材を250で120分間加熱し、その後5/分の速さで冷却することにより作製したものである。図4より、希土類焼結磁石10Bの最表面に、それよりも希土類焼結磁石10Bの内側(図の下側)と対比して淡い灰色の層が見られる。この層が表面層12Bである。この表面層12Bにつき、EDX装置(日本電子株式会社製、JED-2300T)を用いて得られる電子線回折像(図5)には、ハローリングが見られる。このハローリングは、表面層12Bがアモルファスであることを示している。

30

【0032】

また、図4では、表面層12Bよりも内側に、表面層12Bよりは濃く、さらに内側の部分よりは薄い灰色で示された第1中間層131Bが見られる。さらに、第1中間層131Bよりも内側には第2中間層132Bが存在する。なお、焼結磁石本体は、図4の写真で撮影された範囲内には存在せず、この範囲よりも希土類焼結磁石10Bの内側に存在する。

40

【0033】

各層の厚みは、表面層12Bが約10nm、第1中間層131Bが約200nm、第2中間層132Bが1μm台である。

【0034】

図4に示された表面層12B、第1中間層131B及び第2中間層132BにおけるR、Fe及びOの含有率を前述のEDX装置で測定した。第2中間層132Bについては、第1中間層131Bに近い部分と、焼結磁石本体の近い部分の2箇所測定した。測定結果を表1に示す。

50

【表 1】

	R	Fe	O
表面層12B	2	33	65
第1中間層131B	11	55	34
第2中間層132B (表面層側)	12	75	13
第2中間層132B (焼結磁石本体側)	15	77	8

* 単位はいずれも原子%

10

【0035】

表面層12Bは、主にFe及びOを含有するアモルファスから成る。表面層12BのOの含有量は、ヘマタイト等を構成する Fe_2O_3 のOの含有量よりも高く、Feのほぼ2倍である。表面層12BのRの含有量は、第1中間層131B及び第2中間層132BのRの含有量よりも低い2原子%である。第2中間層132BはR、Fe及びOを含有する微結晶であり、表面層12Bよりも、Rの含有量が高く、Oの含有量が高い。また、第2中間層132B内でも希土類焼結磁石10Bの表面から遠いほど、Rの含有量が高く、Oの含有量が低くなっている。第1中間層131Bは、Rの含有量が表面層12Bよりも高く、Oの含有量が表面層12Bと第2中間層132Bの中間の値となっている。これは、第1中間層131Bが、表面層12Bと同様のFe及びOを含有するアモルファスと、第2中間層132Bと同様のR、Fe及びOを含有する微結晶が混合していることを反映している。

20

【0036】

図6に、上記実施例1の希土類焼結磁石10B（同図(b)）と、実施例1とは製造方法の条件が異なる実施例2の希土類焼結磁石10C（同図(c)）について、表面の外観を撮影した写真を示す。実施例2の希土類焼結磁石10Cは、実施例1と同じ製造ロットの基材を大気中において300℃で120分間加熱し、その後5℃/分の速さで冷却することにより作製したものである。図6には合わせて、基材(a)並びに比較例1及び2の希土類焼結磁石（(d)及び(e)）について、表面の外観を撮影した写真を示す。比較例1及び2の希土類焼結磁石は、実施例1と同じ製造ロットの基材を、大気中において350℃（比較例1）又は400℃（比較例2）で120分間（比較例1、2共）加熱し、その後5℃/分の速さ（比較例1、2共）で冷却することにより作製したものである。比較例1及び2は、加熱時の温度が本発明に係る希土類焼結磁石製造方法の製造方法の条件を満たしていない。

30

【0037】

図6より、実施例1及び2では表面に色ムラがほとんど見られないのに対して、比較例1及び2では表面に色ムラが見られることがわかる。また、実施例1と実施例2を対比すると、実施例1の方が実施例2よりも表面の色が淡い。実施例1のように表面の色が淡い方が、画像認識を行いやすいため好ましい。なお、各写真では左側の方が右側よりも明るくなっているが、これは撮影時の照明の位置によるものであり、本質的な事項ではない。

40

【0038】

次に、基材、実施例1及び2、並びに比較例1及び2の各試料について耐食性試験を行った結果を説明する。この耐食性試験では、各試料を温度85℃、湿度85%の恒温恒湿槽内に1000時間収容することによって行った。耐食性試験後の各試料の表面の外観を撮影した写真を図7に示す。基材（図7(a)）では表面に斑点状の錆が見られるのに対して、実施例1（同(b)）及び実施例2（同(c)）ではそのような錆は見られない。この実験結果より、実施例1及び2の希土類焼結磁石では表面層によって、酸化の進行（錆の発生）を防止することができることが確認された。なお、比較例1（図7(d)）及び比較例2（同(e)）では、耐食性については実施例1及び2と同様の結果であった。

【0039】

50

さらに、表面層の作製時の加熱温度を100、150、200及び275（その他の条件は実施例1と同じ）とした場合にも上記と同様の実験を行い、色ムラが見られない外観を有する希土類焼結磁石が得られると共に、耐食性試験では錆の発生が見られないことを確認した。

【0040】

本発明は上記実施形態には限定されず、本発明の主旨の範囲内で種々の変更をすることができる。

【符号の説明】

【0041】

10、10A、10B、10C ... 希土類焼結磁石

10

11、11A ... 焼結磁石本体

12、12A、12B ... 表面層

131、131B ... 第1中間層

132、132B ... 第2中間層

21 ... 基材

22 ... 加熱炉

20

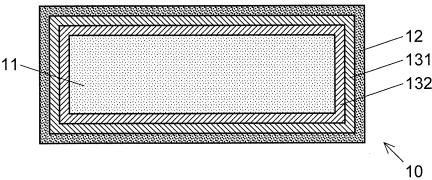
30

40

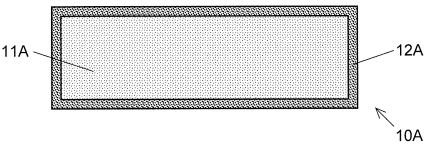
50

【図面】

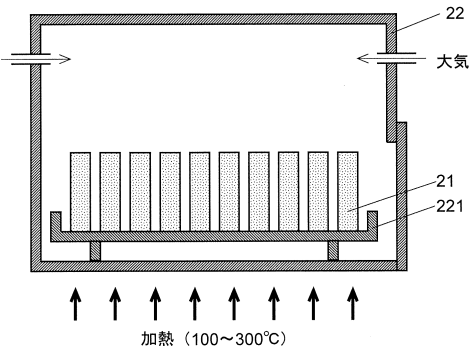
【図 1】



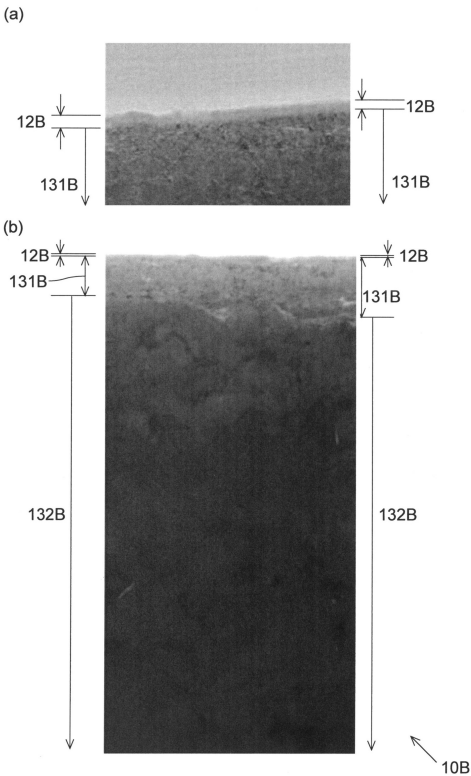
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

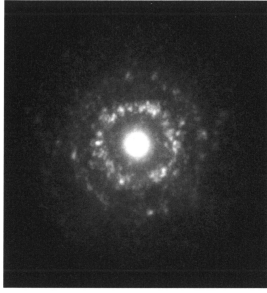
20

30

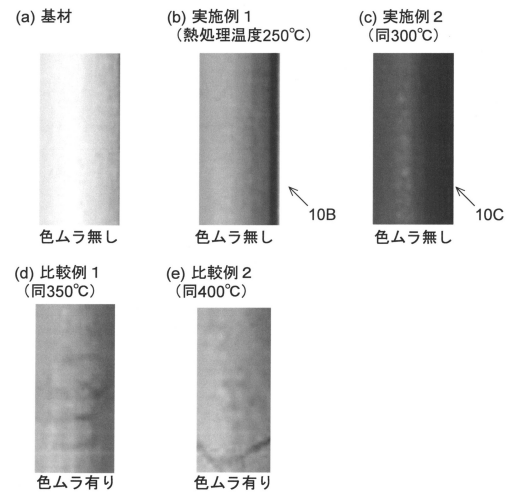
40

50

【図 5】



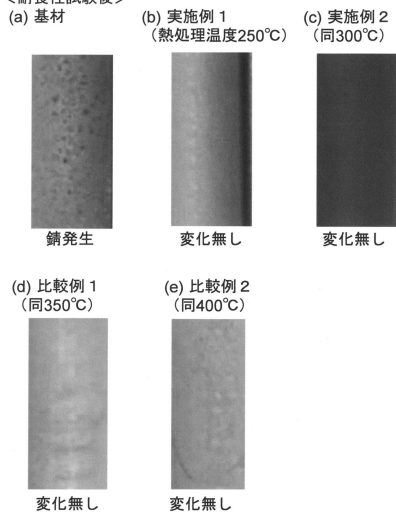
【図 6】



10

【図 7】

<耐食性試験後>



20

30

40

50

フロントページの続き

地 大同特殊鋼株式会社内

(72)発明者 秋屋 貴博

岐阜県中津川市茄子川 1 6 4 2 番地の 1 4 4 株式会社ガイドー電子内

(72)発明者 北西 史弥

岐阜県中津川市茄子川 1 6 4 2 番地の 1 4 4 株式会社ガイドー電子内

審査官 古河 雅輝

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 8 5 7 9 5 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 2 8 6 0 3 1 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 2 4 4 1 2 6 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 9 / 0 4 1 6 3 9 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 2 / 1 2 8 3 7 1 (W O , A 1)

特開 2 0 1 4 - 0 6 3 7 9 2 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

B 2 2 F 1 / 0 0 - 8 / 0 0

B 2 2 F 1 0 / 0 0 - 1 2 / 9 0

C 2 2 C 1 / 0 4 - 1 / 0 5

C 2 2 C 3 3 / 0 2

H 0 1 F 1 / 0 0 - 1 / 1 1 7

H 0 1 F 1 / 4 0 - 1 / 4 2

H 0 1 F 4 1 / 0 0 - 4 1 / 0 4

H 0 1 F 4 1 / 0 8

H 0 1 F 4 1 / 1 0